

特開平10-158451

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 8 L 27/06
 C 0 8 K 3/00
 // (C 0 8 K 3/00
 3:26
 3:24

識別記号

F I

C 0 8 L 27/06
 C 0 8 K 3/00

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-321934

(22) 出願日 平成8年(1996)12月2日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 原田 昌史

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内

(72) 発明者 長濱 勝

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内

(72) 発明者 仙石 忠士

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

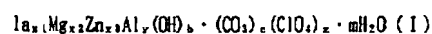
(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性、熱着色性、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部に、(イ) 下記【化1】の一般式(I)で表されるハイドロタルサイト類の少なくとも一種0.01~10重量部、(ロ) 過塩素酸金属塩または過塩素酸アンモニウム塩の少なくとも一種0~10重量部、及び(ハ) 下記【化2】の一般式(II)で表される塩基性亜リン酸亜鉛の少なくとも一種0.001~10重量部を含有してなるもの〔但し、上記(イ)成分として、下記一般式(I)中 $z \leq 0.01$ のハイドロタルサイト類を使用する場合には、上記(ロ)成分を0.001重量部以上含有する。〕である。

【化1】

(1aはアルカリ金属。bは $x1+2(x2+x3)+3y-2$ 。cは $1-z/2$ 。

x1, x2, x3, y, zは各々下記式の条件。mは実数。

$$0 \leq x1 \leq 10, 0 \leq x2 \leq 10, 0 \leq x3 \leq 10,$$

$$1 \leq y \leq 10, 0 \leq z \leq 1, \text{但し } x1 \text{ および } x2 \text{ は}$$

同時に0となることはない。)

【化2】



(式中、pは0.1~20を示し、

qは0または正の数を示す。)

【特許請求の範囲】

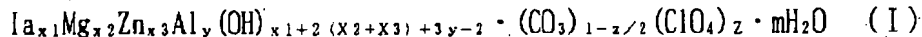
【請求項1】 塩化ビニル系樹脂100重量部に、

(イ) 下記【化1】の一般式(I)で表されるハイドロタルサイト類の少なくとも一種0.01~10重量部、

(ロ) 過塩素酸金属塩または過塩素酸アンモニウム塩の少なくとも一種0~10重量部、及び(ハ) 下記【化2】の一般式(II)で表される塩基性亜リン酸亜鉛の少

なくとも一種0.001~10重量部を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物〔但し、上記(イ)成分として、下記一般式(I)中 $z \leq 0.01$ のハイドロタルサイト類を使用する場合には、上記(ロ)成分を0.001重量部以上含有する。〕。

【化1】



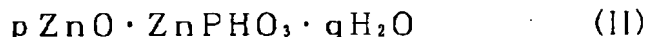
(式中、Iaはアルカリ金属原子を示し、 x_1 、 x_2 、 x_3 、 y および z

は各々下記式で表される条件を示し、 m は実数を示す。

$$0 \leq x_1 \leq 10, 0 \leq x_2 \leq 10, 0 \leq x_3 \leq 10, 1 \leq y \leq 10,$$

$$0 \leq z \leq 1, \text{但し } x_1 \text{ および } x_2 \text{ は同時に } 0 \text{ となることはない。})$$

【化2】



(式中、 p は0.1~20を示し、 q は0または正の数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定化された塩化ビニル系樹脂組成物、詳しくは、ハイドロタルサイト類、過塩素酸塩類および塩基性亜リン酸亜鉛を併用添加することにより、耐熱性、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】塩化ビニル系樹脂は可塑剤を使用することで容易に硬さを調整することができるため、農業用のシートから、窓枠などの建材用途まで種々の用途に使用することができる。

【0003】しかし、塩化ビニル系樹脂は光や熱に対する安定性に難があり、加熱成型加工時、製品の使用時に、主として脱ハロゲン化水素に起因する分解を起こしやすいことが知られている。このため、有機酸の金属塩、有機錫化合物、有機ホスファイト化合物、エポキシ化合物、 β -ジケトン化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの種々の安定剤を配合して塩化ビニル系樹脂の安定性を改善しようと試みられている。

【0004】近年、毒性の問題から、鉛、カドミウムなど重金属の使用が敬遠されていることから、バリウム-亜鉛系、カルシウム-亜鉛系などの複合系の安定剤への移行が望まれているが、これらの系では熱安定性、耐候性などの性能が不十分である。

【0005】ハイドロタルサイト化合物は、これらの低毒性の安定剤の併用することで耐熱性を著しく改善することができるため広く用いられている。

【0006】また、例えば、自動車の内装材として使用された場合などには、比較的高温に曝されることがあり、特に真夏の炎天下に曝された場合には、100℃近

くまで上昇する場合も考えられ、着色を生じるなどの欠点がある(熱老化)。これを解決するために過塩素酸塩類などが使用されている。

【0007】例えば、特開昭53-11948号公報には、有機酸金属塩とハロゲン酸素酸塩類とを併用添加することが提案されており、特開昭53-13659号公報には塩基性無機酸塩およびハロゲン酸素酸塩類を併用添加することが提案されており、特開昭58-122951号公報には、過塩素酸塩、有機酸塩およびハイドロタルサイト化合物を塩素含有樹脂に添加することが提案され、特開昭59-140261号公報には、過塩素酸処理したハイドロタルサイト類が提案されており、特開昭61-34042号公報には、有機酸亜鉛塩、ゼオライトおよびハロゲン酸素酸金属塩を塩素含有樹脂に添加することが提案され、特開平4-136054号公報には、過塩素酸アルカリ金属塩と過塩素酸アルカリ土類金属塩とを塩素含有樹脂に併用添加することが提案され、特開平4-173854号公報には、過塩素酸の金属塩と過塩素酸処理したハイドロタルサイトまたは過塩素酸処理した珪酸塩を塩素含有樹脂に併用添加することが提案されている。

【0008】また、塩基性亜リン酸亜鉛の如き塩基性無機金属塩も塩化ビニル系樹脂用の安定剤として知られており、例えば、特開昭51-30850号公報には、塩基性無機金属塩と有機ホスファイト化合物とを併用することが提案されており、特開昭54-16555号公報、特開昭54-62250号公報には、塩基性無機金属塩と β -ジケトン化合物とを併用することが提案されており、特開平4-202451号公報には、バリウム及び亜鉛の有機酸塩、ハイドロタルサイト類、有機ホスファイト化合物及び有機アシドホスファイト化合物、エ

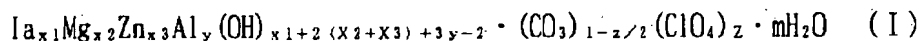
ポキシ化合物、亜リン酸、ジ亜リン酸又はこれらの金属塩、二酸化チタンを添加することが提案されているが、これらの組み合わせにおいては、熱安定性、特に熱履歴時における着色性、耐候性の改善効果は未だ不十分であった。

【0009】従って、本発明の目的は、熱安定性、熱着色性、耐候性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、特定のハイドロタルサイト類、特定の過塩素酸塩類および特定の塩基性亜リン酸亜鉛を併用添加することにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

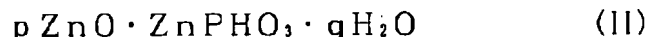
【0011】本発明は、上記知見に基づきなされたもの



(式中、Laはアルカリ金属原子を示し、x1、x2、x3、yおよびzは各々下記式で表される条件を示し、mは実数を示す。

$$0 \leq x1 \leq 10, 0 \leq x2 \leq 10, 0 \leq x3 \leq 10, 1 \leq y \leq 10,$$

【0013】 $0 \leq z \leq 1$ 、但しx1およびx2は同時に0となることはない。)



【0014】 (式中、pは0.1~20を示し、qは0または正の数を示す。)

【発明の実施の形態】以下、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物について詳細に説明する。本発明に使用される(イ)成分である上記一般式(I)で表されるハイドロタルサイト類は、該一般式(I)に表されるように、マグネシウム、アルカリ金属および/または亜鉛とアルミニウムとの炭酸および/または過塩素酸複塩化合物である。ここで、上記一般式(I)中、Laで示されるアルカリ金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。これらのハイドロタルサイト類は、一種でも二種以上でも用いることができる。

【0015】上記ハイドロタルサイト類は、天然物であってもよく、また合成品であってもよい。該ハイドロタルサイト類が合成品である場合の合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特公平2-36143号公報、特公平4-73457号公報、特公平7-2758号公報などに記載の公知の方法を例示することができる。

【0016】また、上記ハイドロタルサイト類は、その結晶構造、結晶粒子あるいは結晶水の有無およびその量などに制限されることなく使用することができる。

【0017】また、上記ハイドロタルサイト類は、その

で、塩化ビニル系樹脂100重量部に、(イ)下記〔化3〕(前記〔化1〕と同じ)の一般式(I)で表されるハイドロタルサイト類の少なくとも一種0.01~10重量部、(ロ)過塩素酸金属塩または過塩素酸アンモニウム塩の少なくとも一種0~10重量部、及び(ハ)下記〔化4〕(前記〔化2〕と同じ)の一般式(II)で表される塩基性亜リン酸亜鉛の少なくとも一種0.001~10重量部を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物〔但し、上記(イ)成分として、下記一般式(I)中z ≤ 0.01のハイドロタルサイト類を使用する場合には、上記(ロ)成分を0.001重量部以上含有する。〕を提供するものである。

【0012】

〔化3〕

表面をステアリン酸のとき高級脂肪酸、オレイン酸アルカリ金属塩のとき高級脂肪酸金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩のとき有機スルホン酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステルまたはワックスなどで被覆したものも使用できる。

【0018】上記ハイドロタルサイト類の含有量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。該含有量が0.01重量部未満ではその効果がほとんどなく、10重量部を越えてもその増量効果はなく、むしろ着色が大きい等の欠点を生じる。

【0019】本発明に使用される(ロ)成分は、過塩素酸金属塩または過塩素酸アンモニウム塩である。上記過塩素酸金属塩を構成する金属成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛、アルミニウムなどが例示でき、これらの過塩素酸金属塩は、無水物でも含水塩でもよく、また、ブチルジグリコール、ブチルジグリコールアジペート等のアルコール系およびエステル系の溶剤に溶かしたものおよびその脱水物でもよい。また、上記過塩素酸アンモニウム塩は、無水塩でも含水塩でもよい。これらの過塩素酸金属塩または過塩素酸アンモニウム塩は、一種でも二種以上でも用い

ることができる。

【0020】上記過塩素酸金属塩または過塩素酸アンモニウム塩の含有量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0~10重量部、好ましくは0~5重量部である。該含有量が10重量部を越えても効果はあがらず、むしろ耐熱性、着色性等に悪影響を与えることすらある。

【0021】本発明の組成物においては、遊離可能な過塩素酸イオンの存在により安定化効果を発揮することができるものと考えられ、上記(イ)成分として、上記一般式(I)中 $z > 0.01$ の遊離可能な過塩素酸イオンを含むハイドロタルサイト類を使用した場合には、上記(ロ)成分を併用しないことができる。しかし、上記(イ)成分として、上記一般式(I)中 $z \leq 0.01$ のハイドロタルサイト類を使用した場合には、上記(ロ)成分は必須となり、その使用量は塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.001重量部以上である。

【0022】本発明に使用される(ハ)成分である上記一般式(II)で表される塩基性亜リン酸亜鉛は、その製造方法には特に限定されるものではなく、単純に酸化亜鉛と正亜リン酸亜鉛との混合物であってもよいし、例えば、特開昭50-50297号公報などに開示された方法により酸化亜鉛と亜リン酸との反応により得られるものなどでもよい。これらの塩基性亜リン酸亜鉛は、一種でも二種以上でも用いることができる。

【0023】上記一般式(II)中、 p は0.1~20、好ましくは0.3~10を示す。 p が0.1未満の場合あるいは20を越える場合には、耐候性改善効果が不十分である。

【0024】また、塩基性亜リン酸亜鉛は、その粒径には関係なく使用することができるが、平均粒径が好ましくは100 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下のものを使用することによって、より効果を発揮することができる。

【0025】上記塩基性亜リン酸亜鉛の含有量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。該含有量が0.001重量部よりも少ないと、ほとんどその効果は見られず、10重量部よりも多いと、増量による効果がないばかりでなく、熱安定性を低下させる。

【0026】本発明に使用される塩化ビニル系樹脂としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などその重合方法には特に限定されず、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン、塩素化ポリエチレン、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルースチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルースチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニルースチレン-アクリロニトリル共

重合体、塩化ビニルーブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニルー塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー各種ビニルエーテル共重合体などの塩素含有樹脂、およびそれら相互のブレンド品、あるいは上記塩素含有樹脂と、他の塩素を含まない合成樹脂、例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル(メタ)アクリレート共重合体、ポリエステルなどとのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体などをあげることができる。

【0027】また、本発明の組成物には、カルボン酸、フェノール類または有機リン酸類の金属(Li, Na, K, Ca, Ba, Mg, Sr, Zn, Cd, Sn, Cs, Al, 有機Snなど)塩を添加することができ、上記カルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、クロロステアリン酸、12-ケトステアリン酸、フェニルステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、ブラシジン酸および類似酸ならびに獣脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、桐油脂肪酸、大豆油脂肪酸及び綿実油脂肪酸などの天然に産出する上記の酸の混合物、安息香酸、 p -第三ブチル安息香酸、エチル安息香酸、イソプロピル安息香酸、トルイル酸、キシリル酸、サリチル酸、5-第三オクチルサリチル酸、ナフテン酸、シクロヘキサンカルボン酸等があげられ、また上記フェノール類としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノールなどがあげられ、また上記有機リン酸類としては、モノまたはジオクチルリン酸、モノまたはジドデシルリン酸、モノまたはジオクタデシルリン酸、モノまたはジー(ノニルフェニル)リン酸、ホスホン酸ノニルフェニルエステル、ホスホン酸ステアリルエステルなどがあげられる。また、これらの金属塩は、酸性塩、中性塩、塩基性塩あるいは塩基性塩の塩基の一部または全部を炭酸で中和した過塩基性錯体であってもよい。

【0028】上記金属塩の添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05~10重量部である。

【0029】また、本発明の組成物には、さらに通常塩化ビニル系樹脂用添加剤として用いられている各種の添加剤、例えば、 β -ジケト化合物、ポリオール類、有機ホスファイト化合物、フェノール系または硫黄系抗酸化剤、エポキシ化合物、可塑剤、紫外線吸収剤、ヒンダー

ドアミン系光安定剤等を配合することもできる。

【0030】上記 β -ジケト化合物としては、デヒドロ酢酸、ジベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタンなどあげられ、これらの金属塩も同様に有用である。

【0031】上記ポリオール類としては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールまたはジペンタリスリトールのステアリン酸ハーフエステル、ビス(ジペンタエリスリトール)アジペート、グリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどあげられる。

【0032】上記有機ホスファイト化合物の例としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1,4-シクロヘキサジメチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル-4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C₁₂~₁₅混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)]・1,6-ヘキサジオール・ジホスファイト、テトラトリデシル・4,4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1,1,3-トリリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどがあげられる。

【0033】上記フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)

プロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレンビス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4,6-ジ(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリリス[(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン-ビス[β -(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[β -(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]などがあげられる。

【0034】上記硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステルなどのジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β -ドデシルメルカプトプロピオネート)などのポリオールの β -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類などがあげられる。

【0035】上記エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化桐油、エポキシ化魚油、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油などのエポキシ化動植物油、エポキシ化ステアリン酸メチル、-ブチル、-2-エチルヘキシル、-ステアリルエステル、エポキシ化ポリブタジエン、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキ

シ化アミニ油脂脂肪酸エステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキシサイド、ジシクロヘキセンジエポキシサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルエポキシシクロヘキサノカルボキシレートなどのエポキシ化合物などがあげられる。

【0036】上記可塑剤としては、例えば、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレートなどのフタレート系可塑剤、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジ(ブチルジグリコール)アジペートなどのアジペート系可塑剤、トリクレジルホスフェートなどのホスフェート系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、塩素化パラフィン系可塑剤、トリメリテート系可塑剤、ピロメリテート系可塑剤、ビスフェニルテトラカルボキシレート系可塑剤などがあげられる。

【0037】上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)などの2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾール)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステルなどの2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリドなどの置換オキサニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートなどのシアノアクリレート類などがあげられる。

【0038】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-

テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジールオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ピペリジールアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカンなどのヒンダードアミン化合物があげられる。

【0039】また、本発明の組成物には、通常塩化ビニル系樹脂に使用される安定化助剤を添加することができる。かかる安定化助剤としては、例えば、ジフェニルチオ尿素、ジフェニル尿素、アニリノジチオトリアジン、メラミン、安息香酸、ケイヒ酸、p-第三ブチル安息香酸、ゼオライトなどがあげられる。

【0040】その他、必要に応じて、本発明の組成物は、通常塩化ビニル系樹脂に使用される添加剤、例えば、架橋剤、発泡剤、帯電防止剤、防曇剤、プレートア

ウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、防曇剤、蛍光剤、防黴剤、殺菌剤、金属不活性剤、離型剤、顔料、加工助剤、酸化防止剤、光安定剤等を配合することができる。

【0041】本発明の組成物の配合組成は、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に、上記(イ)成分0.01~10重量部、上記(ロ)成分0~10重量部、及び上記(ハ)成分0.001~10重量部を含有してなるもの〔但し、上記一般式(I)中 $z \leq 0.01$ の上記(イ)成分を使用する場合には、上記(ロ)成分を0.001重量部以上含有する。〕であり、好ましい配合組成としては、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に、上記(イ)成分0.05~5重量部、上記(ロ)成分0~5重量部、及び上記(ハ)成分0.01~5重量部を含有してなるもの〔但し、上記一般式(I)中 $z \leq 0.01$ の上記(イ)成分を使用する場合には、上記(ロ)成分を0.001重量部以上含有する。〕である。

【0042】また、本発明の組成物は、塩化ビニル系樹脂の加工方法には無関係に使用することが可能であり、例えば、カレンダー加工、ロール加工、押出成型加工、溶融流延法、加圧成型加工、ペースト加工、粉体成型等に好適に使用することができる。

【0043】本発明の組成物は、壁材、床材、窓枠、壁紙等の建材；自動車用内装材；電線用被覆材；ハウス、トンネル等の農業用資材；ラップ、トレー等の食品包装材；塗料；レザー、シート、ホース、玩具等の雑貨とし

て好適に使用することができる。

【0044】

【実施例】次に、実施例によって本発明を説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。

【0045】実施例1

下記の配合物を165℃にてカレンダー加工を行ない、0.7mmのシートを作成した。これを175℃のギヤーオープン中に入れ、120分後の着色を目視により確認し、200℃のギヤーオープン中に入れ、黒化時間(分)を測定した。さらに、ロール上げシートを180℃で5分および30分プレスして1mmの張り合わせシートを作成し、着色を目視により確認した。

【0046】また、180℃、50rpmのカレンダーロールを用いてミリングテスト(ミルテスト)を行なった。ここでは、20分および40分後にサンプリングを行ない、その着色を目視により確認した。

【0047】ここで着色性の評価基準はともに1~10の10段階で数値の大きいもの程着色の大きいことを示し、下記におよその目安を示す。

1~2 : ほとんど着色ない。
3~5 : 着色が小さい。
6~8 : 着色が大きい。
9~10 : 着色が極めて大きい。

【0048】それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0049】

(配 合)	重量部
ポリ塩化ビニル樹脂 (Geon 103EP)	100
ジイソニルフタレート	40
トリクレジルホスフェート	5
エポキシ化大豆油	2
酸化チタン (ルチル型)	6
テトラ ($C_{12} \sim_{15}$ 混合アルキル) -4, 4'-イソ	2
プロピリデンジフェニルジホスファイト	
二酸化チタン (ルチル)	20
ステアリン酸バリウム	0.5
ステアリン酸亜鉛	0.7
HT-1 (組成式: $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 4.5H_2O$)	0.5
三塩基性亜リン酸亜鉛 ($3ZnO \cdot ZnPHO_3 \cdot 2H_2O$)	0.2
過塩素酸塩類 (下記〔表1〕参照)	0.1

【0050】

【表1】

No.	過塩素酸塩類	オープン耐熱		プレス着色		ミルテスト	
		着色	黒化	5分	30分	20分	40分
比較例 1-1	なし	7	135	5	7	5	8
1-2	なし 塩基性亜リン酸亜鉛なし	9	135	8	9	8	10
1-3	なし HT-1をステアリン酸Baに変更	8	105	8	9	4	7
1-4	なし 塩基性亜リン酸亜鉛なし HT-1をステアリン酸Baに変更	10	120	8	10	6	10
1-5	過塩素酸バリウム 塩基性亜リン酸亜鉛なし	7	120	5	8	4	8
1-6	過塩素酸バリウム HT-1をステアリン酸Baに変更	6	105	6	7	4	7
1-7	過塩素酸バリウム 塩基性亜リン酸亜鉛なし HT-1をステアリン酸Baに変更	8	120	6	8	4	8
実施例 1-1	過塩素酸バリウム	1	135	1	4	1	3
1-2	過塩素酸ナトリウム	1	135	1	3	1	3
1-3	過塩素酸アンモニウム	2	135	2	4	1	3
1-4	C-HT ^{*1}	1	135	2	4	2	4

*1：組成式： $Mg_{0.5}Al_2(OH)_{13} \cdot (CO_3)_{0.4}(ClO_4)_{1.1} \cdot 4.5H_2O$

【0051】実施例2

下記の配合物を196℃にてカレンダー加工を行ない、0.5mmシートを作成した。これを張り合わせ180℃でプレス加工を行ない、1mmのシートを作成し、190℃のギヤーオープンに入れて黒化時間（熱安定性）（分）を測定した。

【0052】また、耐候性を評価するため、上記プレスシートをUVテスター（60mW/cm²，45℃，L

ight/Dew/Rest=6h/3h/2h，40%RH）に入れ、50時間後、100時間後および200時間後の表面状態を目視により評価した。評価は1～10で表し、1が変化なしで数値の増大とともに褐変が大きいことを表す。

【0053】それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0054】

（配 合）	重量部
ポリ塩化ビニル樹脂（Geon103EP）	100
酸化チタン（ルチル型）	6
炭酸カルシウム	3
アクリルグラフトポリマー	5
アクリル系加工助剤	0.5
酸化ポリエチワックス	0.5
グリセリンモノステアレート	0.4
ステアリン酸カルシウム	1.5
ステアリン酸亜鉛	1.0
HT-1	0.5
ジペンタエリスリトール	0.3
ステアリル（3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート	0.3

ジベンゾイルメタン

0.1

過塩素酸バリウム

0.05

無機金属塩（下記〔表2〕参照）

0.2

【0055】

【表2】

No.	無機金属塩	熱安定性	耐 候 性		
			50 Hr	100 Hr	200 Hr
比較例 2-1	なし	120	4	8	10
2-2	ZnO · 2H ₂ O	110	3	6	9
2-3	ZnPHO ₃ · 2H ₂ O	120	2	6	9
2-4	Zn(HPHO ₃) ₂ · 2H ₂ O	110	2	6	8
2-5	3CaO · CaPHO ₃ · 2H ₂ O	120	2	5	8
2-6	3MgO · MgPHO ₃ · 2H ₂ O	120	3	6	8
実施例 2-1	3ZnO · ZnPHO ₃ · 2H ₂ O	120	1	2	3
2-2	ZnO · ZnPHO ₃ · H ₂ O	120	1	2	4
2-3	4ZnO · ZnPHO ₃ · 2H ₂ O	120	1	2	3
2-4	0.5ZnO · ZnPHO ₃ · H ₂ O	120	1	2	4

【0056】実施例3

下記配合物を170℃のギヤーオープンにてカレンダー加工を行ない、0.7mmのシートを作成した。これを175℃のギヤーオープン中に入れ、60分後の着色を目視により確認した。さらにロール上げシートを180

℃で5分および20分プレスして1mmの張り合わせシートを作成し、着色を目視により確認した。着色の評価基準は実施例1と同様なものを用いた。

【0057】それらの結果を下記〔表3〕に示す。

【0058】

(配 合)

重量部

ポリ塩化ビニル樹脂 (Geon 103EP)

100

ジ2-エチルヘキシルフタレート

30

ステアリン酸バリウム

0.6

ステアリン酸亜鉛

0.5

ジベンゾイルメタン

0.2

テトラ (C₁₂~₁₅混合アルキル) -4, 4' -イソプロピリ

0.3

デンジフェニルジホスファイト

三塩基性亜リン酸亜鉛

0.2

過塩素酸ナトリウム

0.1

試験化合物（下記〔表3〕参照）

2.0

【0059】

【表3】

No.	試 験 化 合 物	オープン 着 色	プレス着色	
			5分	30分
比較例 3-1	ステアリン酸Ba	10	6	10
実施例 3-1	HT-1	1	2	4
3-2	HT-2* ²	2	3	5
3-3	HT-3* ³	1	2	5
3-4	HT-4* ⁴	2	2	4
3-5	HT-5* ⁵	2	3	5
3-6	HT-6* ⁶	2	2	5

* 2 : 組成式 : $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

* 3 : 組成式 : $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3$

* 4 : 組成式 : $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

* 5 : 組成式 : $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

* 6 : 組成式 : $\text{Li}_{1.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_4(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$

【0060】以上の結果から明らかなように、塩化ビニル系樹脂にハイドロタルサイト類、過塩素酸塩類および塩基性亜リン酸亜鉛の三成分を併用して添加（特定量超の過塩素酸を含むハイドロタルサイト類を含有する場合には、その過塩素酸を含むハイドロタルサイト類および塩基性亜リン酸亜鉛の二成分を併用して添加）することによって熱履歴による着色および耐候性に著しく改善される（実施例参照）。

【0061】これに対し、これらのうち一成分でも欠け

た場合においては、十分な耐熱性が得られず、熱履歴時の着色が大きく、耐候性も不十分である（比較例参照）。

【0062】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、優れた耐熱性、熱着色性、耐候性を有し、各種の高耐熱、高耐候性の要求される用途においても好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

C08K 3:32)

識別記号

F I